

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2002年 9月19日  
Date of Application:

出願番号      特願2002-272683  
Application Number:

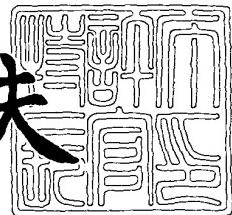
[ST. 10/C] : [JP2002-272683]

出願人      住友化学工業株式会社  
Applicant(s):

2003年 8月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3067998

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154844

【提出日】 平成14年 9月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 高島 正之

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0212949**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体基板用洗浄液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅配線を有する半導体基板用洗浄液であって、糖アルコール類または糖類と水酸化物とを含有してなることを特徴とする半導体基板用洗浄液。

【請求項 2】

糖アルコール類が、マンニトールである請求項 1 記載の洗浄液。

【請求項 3】

水酸化物が、第4級アンモニウム水酸化物である請求項 1 または 2 記載の洗浄液。

【請求項 4】

糖アルコールの濃度が、0.01～5重量%である請求項 1～3 のいずれかに記載の洗浄液。

【請求項 5】

水酸化物の濃度が、0.05～1重量%である請求項 1～4 のいずれかに記載の洗浄液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、銅配線を有する半導体基板用洗浄液に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体デバイスの高集積化、高性能化のために様々な材料開発がなされている。デバイス内配線材料としては、従来、アルミニウム又はその合金系が使用してきた。

アルミニウム配線は、絶縁膜上に成膜したアルミニウム膜上にフォトレジストでパターニングし、エッチングした後、マスクしたフォトレジストを剥離することによって形成される。そのため、アルミニウム配線の表面には、剥離されなか

ったフォトレジストや酸素プラズマ等によるアッシングで灰化したフォトレジストの残渣が、アルミニウム配線の側面や配線と配線間の底部、配線上部等に多量に付着している。

これらの残渣を除去する方法として、第4級アンモニウム水酸化物と糖類又は糖アルコールとを含有する水溶液を用いる方法が開示されている（特許文献1参照）。

### 【0003】

一方、半導体デバイスのより高性能化、高速処理化に対応するため、デバイス内配線材料として、銅配線が注目されてきている。

銅配線は、予め溝を掘った絶縁膜を形成した後、メッキ法等で銅を埋め込み、直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のシリカやアルミナ等の砥粒と添加剤からなる研磨剤と、ポリウレタン等の材質からなる研磨用パッドを用いた化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと略記する）によって、溝以外の部分の銅膜を研磨除去することで形成される。そのため、銅配線形成後の表面には、CMPに用いたシリカやアルミナなどの研磨剤砥粒や、表面から研磨された銅の微少な研磨屑が、埋め込まれた銅配線の表面や絶縁膜上に多量付着している。

また、CMPによって銅配線を形成し、洗浄液で洗浄した後のデバイスには、さらに銅配線の表面に絶縁膜を成膜する必要があるが、銅配線の表面に洗浄液中の銅の防食剤由来の有機物が残留して、銅配線と絶縁膜との間で密着不良が発生するという問題もあった。

よって、アルミニウムよりも腐食され易い銅の腐食を抑制しながら、シリカやアルミナなどの研磨剤砥粒や銅の研磨屑を除去でき、しかも洗浄後の銅配線の表面に銅の防食剤由来の有機物残留が少ない洗浄液の開発が望まれていた。

### 【0004】

#### 【特許文献1】

特許第2906590号（第1頁左欄、請求項1）

### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、銅の腐食を抑制しながら、シリカやアルミナなどの研磨剤砥

粒や銅の研磨屑を除去でき、洗浄後の銅配線の表面に銅の防食剤由来の有機物残留が少ない半導体基板用洗浄液を提供することにある。

### 【0006】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したような問題を解決し得る洗浄液を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、糖アルコール類または糖類と水酸化物とを含有してなる洗浄液が、フォトレジストや灰化したフォトレジストの残渣とは全く異なるシリカやアルミナなどの研磨剤砥粒や銅などの研磨屑を除去することが可能であり、洗浄後の銅配線の表面に有機物残留が少ないとから、銅配線を有する半導体基板の洗浄液として使用し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

### 【0007】

即ち、本発明は、銅配線を有する半導体基板用洗浄液であって、糖アルコール類または糖類と水酸化物とを含有してなることを特徴とする半導体基板用洗浄液を提供するものである。

### 【0008】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の半導体基板用洗浄液は、銅配線を有する半導体基板用であって、糖アルコール類または糖類と水酸化物とを含有してなる。

ここで、銅配線とは、銅合金の配線も含む。

### 【0009】

本発明で使用される糖アルコール類としては、例えば、トレイトール、エリトールトール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、タリトール、ソルビトール、マンニトール、イジトール、ズルシトール、グルコース、マンノース、ガラクトールなどが挙げられ、グルコース、マンノース、ガラクトール、ソルビトール、マンニトール、キシリトールが溶解性の観点から好ましく、中でもマンニトールがより好ましい。

### 【0010】

糖類としては、单糖類、多糖類等の糖類が挙げられ、具体的には、グリセリンアルデヒド、トレオース、エリトロース、アラビノース、キシロース、リボース

、リブロース、キシリロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、タガトース、アロース、アルトロース、グロース、イドース、タロース、ソルボース、プシコース、果糖等の炭素数3～6の糖類が挙げられる。

### 【0011】

本発明で使用される水酸化物としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウムやコリンなどの第4級アンモニウム水酸化物、アンモニウム、カリウム、ナトリウムなどの水酸化物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-メチルアミノエタノール、2-エチルアミノエタノール、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、1-アミノ-2-プロパノール、モノプロパノールアミン、ジブタノールアミンなどのアルカノールアミン類が挙げられ、電子部品の表面を金属汚染させないという観点から、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化アンモニウムが好ましく、水酸化テトラメチルアンモニウムがより好ましい。

### 【0012】

本発明の洗浄液中の糖アルコール類または糖類の濃度は、0.001重量%～1.5重量%であることが好ましい。0.001重量%未満では銅に対する防食効果が発揮されない傾向があり、1.5重量%を超えると洗浄液に溶解しなくなり、また、洗浄後の銅表面に残留する傾向がある。ここで銅配線を有する基板を洗浄した後の銅表面の残留有機物については、X線励起光電子分光装置を用いることで測定することができる。すなわち、銅表面にX線を照射することで励起される銅の光電子強度と有機物中炭素の光電子強度の比(C/Cu)によって評価でき、洗浄前のC/Cuの値より、洗浄後のC/Cu値が高い場合、洗浄によって銅表面に有機物が残留することとなる。こうした残留有機物を少なくし、かつ銅に対する防食性能を維持するためには、糖アルコール類または糖類の濃度は0.001重量%～5重量%であることがより好ましい。

### 【0013】

本発明の洗浄液中の水酸化物の濃度は、0.01重量%～1.0重量%であることが好ましく、0.05重量%～1重量%であることがより好ましい。0.01重量%未満では十分な粒子除去性を得ることができない傾向があり、1.0重量%

を超えるとその強いアルカリ性によって、銅配線の表面に腐食が発生する傾向がある。

#### 【0014】

なお、本発明の洗浄液は、銅配線の表面を腐食させることなく、シリカやアルミナなどの研磨剤砥粒や銅の研磨屑の除去性を妨げない他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、例えば、カルボン酸系、芳香族系の各種キレート剤、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の各種界面活性剤、分散剤などが挙げられる。

#### 【0015】

本発明の洗浄液は、銅又は銅を主成分とする合金が露出している表面を有する基板の洗浄に適しており、特に半導体デバイスを製造する過程で行われるCu-CMPによる研磨後の洗浄液として好適に用いられる。より具体的には、CMPによって発生した銅などの研磨屑や、CMPに用いる研磨剤中に含まれていたシリカやアルミナの研磨剤砥粒、その他研磨によって発生する微粒子、金属イオン等が付着した、銅が露出している基板を、本洗浄液で洗浄することができる。洗浄の方法としては、基板を洗浄液に直接浸漬することによる浸漬洗浄法、浸漬洗浄法に超音波照射を併用した方法、洗浄液を基板表面に吹きかけながらブラシにより洗浄するブラシ洗浄法、ブラシ洗浄と超音波照射を併用する方法等を挙げることができる。洗浄する際に洗浄液を加熱してもよい。

上記の他、プリント配線基板上に形成させた銅配線等の洗浄にも適用できる。

#### 【0016】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明が実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

#### 【0017】

##### 実施例1～5及び比較例1

表1に示した組成の洗浄液を調製した。これらの洗浄液中に、メッキ法により銅(Cu)膜4000Åを成膜したシリコンウェハーを試験片として、40℃で5分間浸漬し、その後超純水中で30秒間リノスを行なった。洗浄液によるCu

の腐食抑制効果は、洗浄処理前後のCu膜の膜厚を測定し、膜厚変化量から溶解速度（エッチレート）を算出し判定した。また、洗浄処理前後の表面を電子顕微鏡で観察し、Cu膜表面の状態を観察した。結果を表1に示す。表1より、本発明の洗浄液は、アルカリ性水溶液であるにもかかわらず銅腐食防止に極めて有効であった。

### 【0018】

#### 実施例6

表1に示した組成の洗浄液を調製した。この洗浄液中に、メッキ法により銅（Cu）膜4000Åを成膜したシリコンウェハーを試験片として、40℃で5分間浸漬し、その後超純水中で30秒間リノスを行なった。その洗浄処理前後のサンプル表面上の残留炭素量をX線励起光電子分光装置により測定した。残留炭素量は、下地のCu由来の光電子強度と表面の炭素（C）由来の光電子強度の比をとることで、残留炭素量を相対的に比較した。洗浄処理を行う前の銅表面の残留炭素量C/Cuは1.19であった。結果を表2に示す。表2より、水酸化テトラメチルアンモニウムとマンニトールからなる洗浄液は、残留炭素が洗浄前とほぼ同等レベルである。

### 【0019】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
TMAH (重量%)	2.4	1.0	0.5	0.2	0.2	0.2
マンニトール (重量%)						
シリトール (重量%)					0.08	
Cuイッパー (Å/分)	12.8	6.4	3.0	0.0	1.2	17.1
表面状態	△	○	○	○	○	×

TMAH：水酸化テトラメチルアンモニウム

×：Cu表面が激しくエッチングされる。

△：Cu表面が少し荒れる。

○：Cu表面は荒れない

【0020】

【表2】

実施例6	
TMAH (重量%)	0. 2
マンニトール (重量%)	0. 08
Cuエッチレート (Å/分)	0. 0
表面状態	○
C/Cu	0. 90

MAE：モノエタノールアミン

## 【0021】

## 【発明の効果】

本発明によれば、銅の腐食を抑制しながら、シリカやアルミナなどの研磨剤粒子や研磨によって発生する銅などの研磨屑を除去し、洗浄後の残留有機物が少ない半導体基板用洗浄液を提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

銅の腐食を抑制しながら、シリカやアルミナなどの研磨剤砥粒や銅の研磨屑を除去でき、洗浄後の銅配線の表面に銅の防食剤由来の有機物残留が少ない半導体基板用洗浄液を提供する。

【解決手段】

- [1] 銅配線を有する半導体基板用洗浄液であって、糖アルコール類または糖類と水酸化物とを含有してなることを特徴とする半導体基板用洗浄液。
- [2] 糖アルコール類が、マンニトールである [1] 記載の洗浄液。
- [3] 水酸化物が、第4級アンモニウム水酸化物である [1] または [2] 記載の洗浄液。
- [4] 糖アルコールの濃度が、0.01～5重量%である [1] ～ [3] のいずれかに記載の洗浄液。
- [5] 水酸化物の濃度が、0.05～1重量%である [1] ～ [4] のいずれかに記載の洗浄液。

【選択図】 なし

特願2002-272683

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社